

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: TATSUTA, Takeichi et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: July 16, 2003 Examiner:
For: SILVER HALIDE COLOR PHOTOSENSITIVE
MATERIAL AND PHOTOGRAPHIC PRODUCT

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 16, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

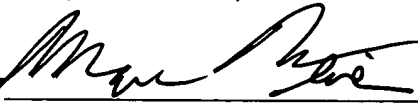
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-208817	July 17, 2002
JAPAN	2002-208818	July 17, 2002
JAPAN	2003-172608	June 17, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Marc S. Weiner, #32,181

MSW/tmr
1259-0234P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

TATSUTA, et al
July 16, 2003
B5KB, WP
703-205-8000
1259-0234P
10F3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月17日

出願番号

Application Number:

特願2002-208817

[ST.10/C]:

[JP2002-208817]

出願人

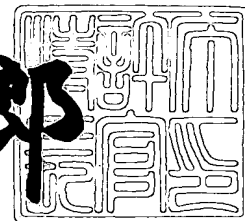
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 5月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035249

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000203356

【提出日】 平成14年 7月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 7/20

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及び写真製品

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 須賀 陽一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及び写真製品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有する表示感度 8 0 0 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、I S O 感度が前記表示感度の 1 . 2 5 倍以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 2】 前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層支がそれぞれ互いに感度の異なる少なくとも 2 層からなり、最高感度層の少なくとも 1 層に現像抑制剤および／または現像抑制剤プレカーサーを離脱する D I R 化合物を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 3】 前記の緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心感度波長 (λ_G) が $520\text{ nm} < \lambda_G \leq 580\text{ nm}$ であり、かつ、前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層が 500 nm から 600 nm の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層より受ける重層効果の大きさの分光感度分布の重心波長 (λ_R) が $500\text{ nm} < \lambda_R < 560\text{ nm}$ であり、かつ、 $\lambda_G - \lambda_R$ が 5 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を内蔵し、撮影レンズおよびシャッターからなる露光機構を備えた写真製品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はカラー写真感光材料に関するものであり、曇天時や夜景撮影に適したカラー写真感光材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、コンパクトカメラのズーム化が進んでおり、3倍ズーム、4倍ズームといった高倍率のズーム機が主流を占める様になってきている。これらのズーム機は気軽に写真を楽しむには有用であるが、必ずしも画質の点では満足のいくものとはいえないのが実情である。例えば、望遠側ではレンズのF値が10を超える機種もあり、露光不足になりがちである。また、ストロボの到達距離が短いため、ストロボがとどかずに露光アンダーになるケースが多い。

【0003】

1996年に従来の135フォーマットよりも画面サイズの小さいAdvanced Photo System（以下APSと略記する）が発売され、その小フォーマットを活かしてカメラの小型化が進んでいる。カメラの小型化に伴ってストロボが小型化されている機種もあり、APSではストロボ未到達による失敗写真比率が増える傾向にある。

【0004】

近年、撮影用感光材料の技術の進歩により、高感度の感光材料が次々と発売されている。高感度フィルムは「暗いところでも写る」ことから、暗い室内で使用する頻度が増加している。一方、特に日本においては蛍光灯が室内灯として設置されていることが多く、蛍光灯で照明された部分が緑味がかかったプリントになっている。高感度のフィルムほど背景の光源の影響を強く受けるため、ISO100フィルムよりもISO400のフィルムで、ISO400のフィルムよりもISO800のフィルムで蛍光灯による緑味のプリントの出現頻度が上昇する。富士フィルムは、人間の目に忠実な色再現性をもつカラーネガフィルム「フジカラースーパーズームマスター800」を開発し、ISO800のフィルムにおいて光源適性を改良した。このフィルムにより、ストロボ未到達による失敗や蛍光灯による色味不良などは著しく減少したが、曇天時において感度不足を感じる場合がしばしば存在している。

【0005】

これらの失敗に対してはさらなる高感度化が必要であるが、粒状性の悪化などの副作用を伴い汎用性の点からは好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題はコンパクトカメラや使いきりカメラでも露光不足にならず、広い露光域にわたって良好な写真が得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は鋭意努力の結果、以下の手段により達成することが本発明者らにより見出された。

【0008】

(1) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有する表示感度800以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、ISO感度が前記表示感度の1.25倍以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0009】

(2) 前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層支がそれぞれ互いに感度の異なる少なくとも2層からなり、最高感度層の少なくとも1層に現像抑制剤および／または現像抑制剤プレカーサーを離脱するDIR化合物を実質的に含有しないことを特徴とする前記(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0010】

(3) 前記の緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心感度波長(λ_G)が $520\text{ nm} < \lambda_G \leq 580\text{ nm}$ であり、かつ、前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層が 500 nm から 600 nm の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層より受ける重層効果の大きさの分光感度分布の重心波長(λ_R)が $500\text{ nm} < \lambda_R < 560\text{ nm}$ であり、かつ、 $\lambda_G - \lambda_R$ が 5 nm 以上であることを特徴とする前記(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】

(4) 前記(1)ないし(3)のいずれか1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を内蔵し、撮影レンズおよびシャッターからなる露光機構を備えた写

真製品。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料はアンダー露光時において優れた写真性能を有するものである。

【 0 0 1 3 】

本発明において表示感度を以下のように定義する。

表示感度とはカラー感光材料のパッケージや包材に表示される感度で、135フォーマットにおいてはCASコード (Camera Auto-sensing Code : 写真感光材料工業会規格)、APSシステムにおいてはデータディスク (SYSTEM SPECIFICATIONS for the ADVANCED PHOTO SYSTEMに規定されている) に記録される感度を含む。

【 0 0 1 4 】

CASコードまたはデータディスクで定義される感度とパッケージ等に表示される感度 (ユーザーが目視で確認できるもの) が異なる場合には、CASコードまたはデータディスクに定義される感度を本発明の表示感度とする。本発明のカラー感光材料の表示感度は800以上であり、好ましくは1600以上である。

【 0 0 1 5 】

本発明のカラー感光材料のISO感度 (現像は実施例1に記載の処理) は上記表示感度の1.25倍以上、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは2倍以上である。すなわち、表示感度800の場合、ISO感度は1000以上、好ましくは1200以上、さらに好ましくは1600以上である。一方、4倍以上のISO感度は露光オーバーが頻発することになり好ましくない。

【 0 0 1 6 】

本発明のカラー感光材料は支持体上にそれぞれ互いに感度の異なる少なくとも2層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層からなり、最高感度層の少なくとも1層に現像抑制剤および/また

は現像抑制剤プレカーサーを離脱するD I R化合物を実質的に含有しないことが好ましい。

【 0 0 1 7 】

D I R化合物は、粒状改良効果は大きいものの感度低下を伴い、高感度カラーネガの最高感度層では実質的に使用しないことが好ましい。ここで実質的に含まないとは、その層に含まれる全カプラーに対して1モル%以内と定義する。

【 0 0 1 8 】

高感度でかつ粒状性に優れたカラー感光材料を設計するには、最高感度層のハロゲン化銀乳剤の現像をできるだけ速くして感度を出すとともに、すみやかに最高感度層のカプラーを全て発色させてしまうことが重要である。特に、視覚的に効果の大きい緑感層および／または赤感層の最高感度層にD I R化合物を含有しないことが好ましい。

【 0 0 1 9 】

D I R化合物としては、現像により得た現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物を用いる。例えば、D I R（現像抑制剤放出型）カプラー、D I R-ハイドロキノン、D I R-ハイドロキノンもしくはその前駆体を放出するカプラー等が用いられる。

【 0 0 2 0 】

該最高感度層の発色濃度（ステータスM）は、1以内であり、好ましくは0.7以内、さらに好ましくは0.5以内である。

【 0 0 2 1 】

このような構成にすることにより、感度、粒状を両立することは可能であるが、他層からの重層効果を受けにくくなり、色彩度が低下するデメリットがある。しかし、実際にカラー感光材料を作製して実技撮影してみると、感度が高いことのメリットが、アンダー側の彩度低下のデメリットに対して非常に大きいことが判明した。

【 0 0 2 2 】

また、緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心感度波長 λ_G が $520\text{ nm} < \lambda_G \leq 580\text{ nm}$ であり、かつ、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が 500 nm

から 6 0 0 n m の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層より受ける重層効果の大きさの分光感度分布の重心波長 (λ_{-R}) が $5 0 0 \text{ n m} < \lambda_{-R} < 5 6 0 \text{ n m}$ であり、かつ、 $\lambda_G - \lambda_{-R}$ が 5 n m 以上、好ましくは 1 0 n m 以上であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

【数 1】

$$\lambda_G = \frac{\int_{500}^{600} \lambda S_G(\lambda) d\lambda}{\int_{500}^{600} S_G(\lambda) d\lambda}$$

【 0 0 2 4 】

式中、 $S_G(\lambda)$ は緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布曲線であり、特定の波長 λ における S_G は特定の波長の露光を与えた時にマゼンタ濃度がカブリ + 0. 5 となる露光量の逆数で表される。

【 0 0 2 5 】

特定波長域で前記の様な赤感性層への重層効果を与えるには、所定に分光増感されたハロゲン化銀粒子を含む重層効果ドナー層を別に設けることが好ましい。本発明の分光感度を実現させるためには、重層効果ドナー層の重心感度波長は好ましくは 5 1 0 n m ~ 5 4 0 n m に設定される。

【 0 0 2 6 】

ここで、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が 5 0 0 n m から 6 0 0 n m の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層から受ける重層効果の大きさの波長の分布の重心波長 λ_{-R} は、特公平 3 - 1 0 2 8 7 号に記載されている方法で求めることができる。

【 0 0 2 7 】

本発明において赤感色層の重心波長 λ_R は 6 3 0 n m 以下が好ましい。ここで赤感色層の重心波長 λ_R は式 (I) で定義される。

【 0 0 2 8 】

【数 2】

$$\lambda_R = \frac{\int_{550}^{700} \lambda S_R(\lambda) d\lambda}{\int_{550}^{700} S_R(\lambda) d\lambda}$$

【0029】

式中、 $S_R(\lambda)$ は赤感色層の分光感度分布曲線であり、特定の波長 λ における S_R は特定の波長の露光を与えた時にシアン濃度がカブリ+0.5となる露光量の逆数で表される。

【0030】

また重層効果を与える素材としては、現像により得た現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物を用いる。例えば、DIR（現像抑制剤放出型）カプラー、DIR-ハイドロキノン、DIR-ハイドロキノン又はその前駆体を放出するカプラー等が用いられる。拡散性の大きい現像抑制剤の場合には、このドナー層を重層多層構成中どこに位置させても、現像抑制効果を得ることができるが、意図しない方向への現像抑制効果も生じるためこれを補正するために、ドナー層を発色させる（例えば、望ましくない現像抑制剤の影響を受ける層と同じ色に発色させる）ことが好ましい。本発明の感光材料が所望する分光感度を得るには、重層効果を与えるドナー層は、マゼンタ発色することが好ましい。

【0031】

本発明の感光材料で用いることのできる乳剤（以下、「本発明の乳剤」ともいう）は沃臭化銀、臭化銀または塩沃臭化銀平板状粒子乳剤に関するものである。

【0032】

本発明のカラー写真感光材料は、好ましくは、各単位感光性層が実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から構成され、各単位感光性層を構成するハロゲン化銀乳剤層の中で最も感度の高い乳剤層のうち少なくとも1層に含有されるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が平板状ハロゲン化銀粒子（以下、平板粒子ともいう。）である。本発明において該平板粒子の平均アスペクト比は、好ましくは8以上であり、より好ましくは12以上

であり、最も好ましくは 1.5 以上である。

【0033】

平板粒子において、アスペクト比とはハロゲン化銀における厚みに対する直径の比を意味する。すなわち、個々のハロゲン化銀粒子の直径を厚みで除した値である。ここで、直径とは、ハロゲン化銀粒子を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したとき、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。また、本明細書において平均アスペクト比とは乳剤中の全平板粒子のアスペクト比の平均値である。

【0034】

アスペクト比の測定法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の円相当直径と厚みを求める方法がある。この場合、厚みはレプリカの影（シャドウ）の長さから算出する。

【0035】

本発明における平板粒子の形状は、通常、六角形である。六角形の形状とは平板粒子の主平面の形状が六角形であり、その隣接辺比率（最大辺長／最小辺長）が 2 以下の形状をなすことである。好ましくは、隣接辺比率が 1.6 以下、より好ましくは隣接辺比率が 1.2 以下である。下限は、1.0 であることは言うまでもない。高アスペクト比粒子において特に、平板粒子中に三角平板粒子が増加する。三角平板粒子は、オストワルド熟成が進みすぎた場合に出現する。実質的に六角平板粒子を得るためには、この熟成を行う時間をできるだけ短くすることが好ましい。そのためには平板粒子の比率を核形成により高める工夫をしなければならない。斎藤による特開昭 63-11928 号に記載されているように、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加する際、六角平板粒子の発生確率を高めるためには、銀イオン水溶液と臭化物イオン水溶液の一方もしくは、両方の溶液がゼラチンを含むことが好ましい。

【0036】

本発明の感光材料に含有される六角平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、左記の工程で生じたサイズ分布の広がりを後の工程で狭

めることは不可能であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭 6 3 - 9 2 9 4 2 号には、単分散性をよくするために核形成時の反応溶液の温度は 2 0 ~ 4 5 ℃ の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平 2 - 2 2 2 9 4 0 号には、核形成時の好ましい温度は、6 0 ℃ 以下であると述べられている。

【 0 0 3 7 】

アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンとしては、特開平 1 0 - 1 4 8 8 9 7 号及び特開平 1 1 - 1 4 3 0 0 2 号に記載されている化学修飾ゼラチンを用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのがよい。添加量は、粒子形成中の全分散媒の重量に対して好ましくは 6 0 % 以上、より好ましくは 8 0 % 以上、特に好ましくは 9 0 % 以上がよい。

【 0 0 3 8 】

平板粒子乳剤は沃臭化銀、臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでもよいが、好ましくは塩化銀含有率は 8 モル % 以下、より好ましくは 3 モル % 以下、最も好ましくは 0 モル % である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が 3 0 % 以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は 2 0 モル % 以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の円相当径の分布の変動係数を小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は 2 0 % 以下が好ましく、沃化銀含有率は 1 0 モル % 以下が好ましい。

【 0 0 3 9 】

平板粒子乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【0040】

本発明において、平板粒子は転位線を有することが好ましい。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 3, 5, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25 μ mの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0041】

本発明の平板粒子の転位線の本数は、1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の本数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の本数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の本数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

【0042】

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位線は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離の長さのx

%の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的大おおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0043】

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

【0044】

また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的大おおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこととあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【0045】

転位線の方法は以上のように外周上または主平面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、外周上の主平面上に同時に存在していてもよい。

【0046】

平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高沃化銀相を設けることによって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子を調製した後、高沃化銀相

を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。基盤の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは0～20モル%、より好ましくは0～15モル%である。

【0047】

本明細書において、粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が10～40モル%）であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相（以下、内部高沃化銀相という）を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所に選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。基盤粒子の生成条件としては pAg （銀イオン濃度の逆数の対数）およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時の pAg を8.5以下、より好ましくは8以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。

【0048】

一方基盤粒子の成長時の pAg を8.5以上より好ましくは9以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。これら pAg のしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートを用いた場合にはこの pAg のしきい値は高い値の方向にずれる。成長時の pAg として特に重要なものはその基盤粒子の成長の最終時の pAg である。一方、成長時の pAg が上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該 pAg に調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。

【0049】

この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に關係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上の K I 量を添加することが好ましい。具体的には 8.2×10^{-5} モル / m^2 以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

【 0 0 5 0 】

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。

例えば K I 水溶液の添加と同時に AgNO_3 水溶液をダブルジェットで添加する。この時 K I 水溶液と AgNO_3 水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。K I 水溶液に対する AgNO_3 水溶液の添加モル比は 0.1 以上が好ましく、0.5 以上がより好ましい。さらに好ましくは 1 以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃素イオンに対して AgNO_3 水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃素イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時の p A g は、ダブルジェットでの添加時間に伴って減少することが好ましい。添加開始前の p A g は、6.5 以上 13 以下が好ましい。より好ましくは 7.0 以上 11 以下が好ましい。添加終了時の p A g は 6.5 以上 10.0 以下が最も好ましい。

【 0 0 5 1 】

以上の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は 30℃ 以上 80℃ 以下が好ましいが、より好ましくは 30℃ 以上 70℃ 以下である。

さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀または微粒子沃臭化銀または微粒子塩沃化銀または微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常 0.01 μ

m以上0.1 μ m以下の粒子サイズであるが、0.01 μ m以下または0.1 μ m以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀粒子の調製方法に関しては特開平1-183417号、同2-44335号、同1-183644号、同1-183645号、同2-43534号および同2-43535号に関する記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

【0052】

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して5モル%以上100モル%未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは20モル%以上95モル%未満、特に50モル%以上90モル%未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の50モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

【0053】

したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成についてはX線回析、EPMA(XMAという名称もある)法(電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA(XPSという名称もある)法(X線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法)などを組み合わせることにより確認することができる。

【0054】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは沃化銀含有率は、当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して 0 ～ 3 0 モル%、より好ましくは 0 ～ 2 0 モル%、最も好ましくは 0 ～ 1 0 モル%である。

【 0 0 5 5 】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の形成時の温度、p A g は任意であるが、好ましい温度は 3 0 ℃ 以上、8 0 ℃ 以下である。最も好ましくは 3 5 ℃ 以上 7 0 ℃ 以下である。好ましい p A g は 6 . 5 以上 1 1 . 5 以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

【 0 0 5 6 】

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平 6 - 1 1 7 8 2 号に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

【 0 0 5 7 】

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

【 0 0 5 8 】

本発明の感光材料に含有されるハロゲン化銀粒子の粒子間ヨード分布の変動係数は 2 0 % 以下であることが好ましい。より好ましくは 1 5 % 以下であり、特に好ましくは 1 0 % 以下である。個々のハロゲン化銀のヨード含有率分布の変動係数が 2 0 % より大きい場合は、硬調ではなく、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

【 0 0 5 9 】

本発明の感光材料に含有される粒子間ヨード分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体としては、公知のいずれの方法、例えば特開平 1 - 1 8 3 4 1 7 号等 to 示されているような微粒子を添加する方法、特開平 2 - 6 8 5 3 8 号に示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

【 0 0 6 0 】

本発明のハロゲン化銀粒子は、粒子間ヨード分布の変動係数が20%以下であることが好ましいが、粒子間ヨード分布を単分散化する最も好ましい方法として、特開平3-213845号に記載されている方法を用いることができる。すなわち、95モル%以上の沃化銀を含有する微細なハロゲン化銀粒子が、反応容器の外に設けられた混合器において、水溶性銀塩の水溶液及び水溶性ハライド（95モル%以上のヨードイオンを含有する）の水溶液を混合して形成され、かつ形成後ただちに該反応容器中に供給されることで、単分散な粒子間ヨード分布を達成することが可能である。ここで、反応容器とは平板状ハロゲン化銀粒子の核形成及び／又は結晶成長を起こさせる容器をいう。

【 0 0 6 1 】

混合器で調製されたハロゲン化銀粒子を添加する方法及びそれに用いる調製手段は特開平3-213845号に記載されているように、以下の三つの技術を用いることができる。

- (1) 混合器で微粒子を形成した後、ただちにそれを反応容器に添加する。
- (2) 混合器で強力かつ効率のよい攪拌を行う。
- (3) 保護コロイド水溶液の混合器への注入。

【 0 0 6 2 】

上記(3)で用いる保護コロイドは、単独で混合器に注入してもよいし、ハロゲン塩水溶液又は硝酸銀水溶液に保護コロイドを含有させて混合器に注入してもよい。保護コロイドの濃度は1質量%以上、好ましくは2～5質量%である。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に対して保護コロイド作用を有する高分子化合物としては、ポリアクリルアミドポリマー、アミノポリマー、チオエーテル基を有するポリマー、ポリビニルアルコール、アクリル酸ポリマー、ヒドロキシキノリンを有するポリマー、セルローズ、澱粉、アセタール、ポリビニルピロリドン、三元ポリマーなどがあるが、低分子量ゼラチンを用いるのが好ましい。低分子量ゼラチンの重量平均分子量は、30000以下がよく、さらに好ましくは10000以下である。

【 0 0 6 3 】

微細なハロゲン化銀粒子を調製する際の粒子形成温度は、35℃以下が好ましく、特に好ましくは25℃以下である。微細なハロゲン化銀粒子を添加する反応容器の温度は50℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上である。

【0064】

本発明によって用いられる微細なサイズのハロゲン化銀の粒子サイズは粒子をメッシュにのせてそのまま透過型電子顕微鏡によって確認できる。本発明の微粒子のサイズは好ましくは0.3μm以下、より好ましくは0.1μm以下、特に好ましくは0.01μm以下である。この微細なハロゲン化銀は他のハロゲンイオン、銀イオンの添加と同時に添加してもよいし、微細なハロゲン化銀のみを添加してもよい。微細なハロゲン化銀粒子は全ハロゲン化銀に対して0.005～20モル%、好ましくは0.01～10モル%の範囲で混合される。

【0065】

個々の粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間ヨード分布の変動係数とは少なくとも100個、より好ましくは200個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

$$(\text{標準偏差} / \text{平均沃化銀含有率}) \times 100 = \text{変動係数}$$

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第147,868号に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率 Y_i （モル%）と各粒子の球相当径 X_i （ミクロン）の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明の粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、X線回折、EPMA法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法）、ESCA法（X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法）を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より50Å程度の深さの領域のことを言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常ESCA法により測定することが

できる。

【 0 0 6 6 】

本発明には前述の平板状粒子のほかに立方体、8面体、14面体などの正常晶粒子や不定形の双晶粒子を使用することができる。

【 0 0 6 7 】

本発明のハロゲン化銀乳剤はセレン増感または金増感することが好ましい。

本発明で用い得るセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

具体的な不安定セレン増感剤としては、例えばイソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレニド類（例えば、ビス（3-クロロ-2,6-ジメトキシベンゾイル）セレニド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレニド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

【 0 0 6 9 】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上述したが、これらは限定的なものではない。写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえ、セレンが不安定である限り該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが、当業者には一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

【 0 0 7 0 】

本発明で用い得る非不安定型セレン化合物としては、例えば特公昭46-45

53号、特公昭52-34492号および特公昭52-34491号に記載の化合物を挙げることができる。具体的な非不安定型セレン化合物としては、例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレニド、ジアリールジセレニド、ジアルキルセレニド、ジアルキルジセレニド、2-セレナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体があげられる。

【0071】

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して、化学増感時に添加される。好ましくは、化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物との併用は好ましい。

【0072】

本発明に使用し得るセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀1モル当り 2×10^{-6} モル以上 5×10^{-6} モル以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学増感の温度は、好ましくは40℃以上80℃以下である。pA_gおよびpHは任意である。例えばpHについては、4から9までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

【0073】

セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

【0074】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を

有するハロゲン化銀溶剤、特開昭 5 4 - 1 0 0 7 1 7 号に記載された (d) イミダゾール類、(e) 亜硫酸塩、(f) チオシアネートが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【 0 0 7 6 】

上記金増感の金増感剤としては、金の酸化数が + 1 価でも + 3 価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては、塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイドが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-7} モル以上 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【 0 0 7 7 】

本発明の乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

この硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは 4 0 °C 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【 0 0 7 8 】

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第 1, 5 7 4, 9 4 4 号、同第 2, 4 1 0, 6 8 9 号、同第 2, 2 7 8, 9 4 7 号、同第 2, 7 2 8, 6 6 8 号、同第 3, 5 0 1, 3 1 3 号、同第 3, 6 5 6, 9 5 5 号、ドイツ特許 1, 4 2 2, 8 6 9 号、特公昭 5 6 - 2 4 9 3 7 号、特開昭 5 5 - 4 5 0 1 6 号公報に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種

々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-7} モル以上、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

【 0 0 8 0 】

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる pAg 1 ～ 7 の低 pAg の雰囲気で成長または、熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる pH 8 ～ 11 の高 pH の雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また 2 つ以上の方法を併用することもできる。

【 0 0 8 1 】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【 0 0 8 2 】

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また 2 種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当り $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

【 0 0 8 3 】

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続し

て長時間添加するのも好ましい方法である。

【0084】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルホン酸塩などがある。

【0085】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0086】

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

【0087】

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存さ

せる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

【 0 0 8 8 】

本発明の写真乳剤は、好ましくはメチン色素類その他によって分光増感することにより優れた色彩度を発揮することができる。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【 0 0 8 9 】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリノー 5 - オン核、チオヒダントイン核、2 - チオオキサゾリジン - 2, 4 - ジオン核、チアゾリジン - 2, 4 - ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような 5 ~ 6 員異節環核を有することができる。

【 0 0 9 0 】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第 2, 6 8 8, 5 4 5 号、同 2, 9 7 7, 2 2 9 号、同 3, 3 9 7, 0 6 0 号、同 3, 5 2 2, 0 5 2 3 号、同 3, 5 2 7, 6 4 1 号、同 3, 6 1 7, 2 9 3 号、同 3, 6 2 8, 9 6 4 号、同 3, 6 6 6, 4 8 0 号、同 3, 6 7 2,

898号、同3, 679, 4283号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0091】

更に、本発明は分光増感色素で光吸収率を向上させる技術と併用することが好ましい。例えば、分子間力を利用することで増感色素をハロゲン化銀粒子表面へ単層飽和吸着（すなわち1層吸着）より多く吸着させたり、2つ以上の別々に共役しておらず共有結合で連結された発色団を有する、いわゆる連結色素を吸着させることである。その中でも、以下に示した特許に記載されている技術と併用することが好ましい。

【0092】

特開平10-239789号、特開平11-133531号、特開2000-267216号、特開2000-275772号、特開2001-75222号、特開2001-75247号、特開2001-75221号、特開2001-75226号、特開2001-75223号、特開2001-255615号、特開2002-23294号、特開平10-171058号、特開平10-186559号、特開平10-197980号、特開2000-81678号、特開2001-5132号、特開2001-166413号、特開2002-49113号、特開昭64-91134号、特開平10-110107号、特開平10-171058号、特開平10-226758号、特開平10-307358号、特開平10-307359号、特開平10-310715号、特開2000-231174号、特開2000-231172号、特開2000-231173号、特開2001-356442号、欧州特許第985965A号、欧州特許第985964A号、欧州特許第985966A号、欧州特許第985967A号、欧州特許第1085372A号、欧州特許第1085373A号、欧州特許第1172688A号、欧州特許第1199595A号、欧州特許第887700A1号。

更に以下に示した特許に記載されている技術と併用することが好ましい。特開平10-239789号、特開2001-75222号、特開平10-171058号。

【0093】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第 3, 6 2 8, 9 6 9 号、および同第 4, 2 2 5, 6 6 6 号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭 5 8 - 1 1 3 9 2 8 号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第 4, 2 2 5, 6 6 6 号に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第 4, 1 8 3, 7 5 6 号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【 0 0 9 4 】

複数の増感色素を添加する場合は、それぞれを別々にポーズをおいて添加する方法や混合して添加する方法、1 種の増感色素の一部を先行して添加し、残りを他の増感色素と混合して添加する方法など、選択した増感色素種および所望の分光感度によって最適のものを選択することができる。

【 0 0 9 5 】

増感色素は、ハロゲン化銀 1 モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の場合はハロゲン化銀 1 モル当たり約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【 0 0 9 6 】

本発明のハロゲン化銀粒子は、双晶面間隔が $0.017 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $0.007 \sim 0.017 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.007 \sim 0.015 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 9 7 】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀乳剤を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでもよいが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続い

て増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀乳剤のヨード含量は、ホスト粒子の表面ヨード含量より低濃度のヨード含量の沃臭化銀乳剤であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀乳剤のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以下である。沃臭化銀乳剤の添加量は、用いるホスト粒子により変化するが、基本的には銀 1 モルに対して、 $0.005 \sim 5$ モル% が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1$ モル% である。

【0098】

本発明に用いられる乳剤は、ハロゲン化銀乳剤に有用であることが知られている通常のドーパントを用いることができる。通常のドーパントには Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Tl などがある。本発明では、ヘキサシアノ鉄(II)錯体およびヘキサシアノルテニウム錯体(以下、単に「金属錯体」ともいう)が好ましく用いられる。

【0099】

該金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル以上、かつ 10^{-3} モル以下であることが好ましく、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 1.0×10^{-5} モル以上、かつ 5×10^{-4} モル以下であることが更に好ましい。

【0100】

本発明に用いる金属錯体は、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の 50% 以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で $1/2$ 以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に支持体を基準として外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

【0101】

これらの金属錯体は水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化合物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加して粒子形成を

行う事により含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度はpHが1以上10以下が好ましく、さらに好ましくはpHが3以上7以下である。

【0102】

多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1, 121, 470あるいはGB 923, 045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0103】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

【0104】

また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列する

こともできる。

【0105】

また特公昭49-15495号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0106】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。

また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0107】

色再現性を改善するための手段として層間抑制効果を利用することが好ましい。

赤感層に重層効果を与える層に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、そのサイズ、形状について特に限定されないが、アスペクト比の高いいわゆる平板状粒子や粒子サイズのそろった単分散乳剤、ヨードの層状構造を有する沃臭化銀粒子が好ましく用いられる。また、露光ラチチュードを拡大するために、粒子サイズの異なる2種以上の乳剤を混合することが好ましい。

【0108】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、支持体上のどの位置に塗設してもよいが、青感層より支持体に近く赤感性層より支持体から遠い位置に塗設することが好ましい。またイエローフィルター層より支持体に近い側にあるのが更に好ましい。

【0109】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、緑感性層よりも支持体に近く、赤感性層よりも支持体から遠い側にあることがさらに好ましく、緑感性層の支持体に近

い側に隣接して位置することが最も好ましい。この場合「隣接する」とは中間層などを間に介さないことを言う。

赤感層に重層効果を与える層は複数の層から成ってもよい。その場合、それらの位置はお互いに隣接していても離れていてもよい。

【 0 1 1 0 】

本発明には、特開平 1 1 - 3 0 5 3 9 6 号に記載の固体分散染料を用いることができる。

【 0 1 1 1 】

本発明の感光材料に用いる乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 6 3 - 2 6 4 7 4 0 号に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭 5 9 - 1 3 3 5 4 2 号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【 0 1 1 2 】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤は R D N o . 1 7 6 4 3、同 N o . 1 8 7 1 6 および同 N o . 3 0 7 1 0 5 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【 0 1 1 3 】

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも 1 つの特性の異なる 2 種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【 0 1 1 4 】

U S 4, 0 8 2, 5 5 3 に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、U S 4, 6 2 6, 4 9 8、特開昭 5 9 - 2 1 4 8 5 2 号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部

または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4, 626, 498号、特開昭59-214852号に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μm 、特に0.05～0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0115】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時には感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5 μm が好ましく、0.02～0.2 μm がより好ましい。

【0116】

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0117】

本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外

にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【 0 1 1 8 】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー Item 1 7 6 4 3 (1 9 7 8 年 1 2 月) 、同 Item 1 8 7 1 6 (1 9 7 9 年 1 1 月) および同 Item 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年 1 2 月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【 0 1 1 9 】

添加剤種類	R D 17643	R D 18716	R D 308119
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄	996右～ 998右
4 増 白 剤	24頁		998右
5 カブリ防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄	998右～1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄	1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650左～右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	1004右～1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左～1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13 スタチック 防止剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14 マット剤			1008左～1009左

【 0 1 2 0 】

本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、D I Rカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0 5 6 5 0 9 6 A 1号（1 9 9 3年1 0月1 3日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【0 1 2 1】

1. 層構成：6 1 頁2 3～3 5行、6 1 頁4 1行～6 2 頁1 4行
2. 中間層：6 1 頁3 6～4 0行、
3. 重層効果付与層：6 2 頁1 5～1 8行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：6 2 頁2 1～2 5行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：6 2 頁2 6～3 0行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：6 2 頁3 1～3 4行、
7. 乳剤製造法：6 2 頁3 5～4 0行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：6 2 頁4 1～4 2行、
9. 平板粒子：6 2 頁4 3～4 6行、
10. 粒子の内部構造：6 2 頁4 7行～5 3行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：6 2 頁5 4行～6 3 頁5 行、
12. 乳剤の物理熟成・化学増感：6 3 頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：6 3 頁1 0～1 3行、
14. かぶらせ乳剤：6 3 頁1 4～3 1行、
15. 非感光性乳剤：6 3 頁3 2～4 3行、

【0 1 2 2】

16. 塗布銀量：6 3 頁4 9～5 0行、
17. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁5 4～5 7行、
18. メルカプト系カブリ防止剤：6 5 頁1～2行、
19. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁3～7行、
20. 色素：6 5 頁7～1 0行、
21. カラーカプラー全般：6 5 頁1 1～1 3行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：6 5 頁1 4～2 5行、

- 23. ポリマーカプラー：65頁26～28行、
- 24. 拡散性色素形成カプラー：65頁29～31行、
- 25. カラードカプラー：65頁32～38行、
- 26. 機能性カプラー全般：65頁39～44行、
- 27. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45～48行、
- 28. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、
- 29. その他のDIRカプラー：65頁54行～66頁4行、
- 30. カプラー分散方法：66頁5～28行、

【0123】

- 31. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、
- 32. 感材の種類：66頁34～36行、
- 33. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
- 34. バック層：67頁3～8行、
- 35. 現像処理全般：67頁9～11行、
- 36. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
- 37. 現像液添加剤：67頁31～44行、
- 38. 反転処理：67頁45～56行、
- 39. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
- 40. 現像時間：68頁13～15行、
- 41. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
- 42. 自動現像機：69頁32～40行、
- 43. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
- 44. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
- 45. 現像薬内蔵感材：70頁24～33行、
- 46. 現像処理温度：70頁34～38行、
- 47. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行

【0124】

また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2, 6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩

を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル／リットル（以下、リットルを「L」と表記する。また、ミリリットルを「mL」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0125】

次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

本発明に好ましく用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0126】

本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積は S_{BET} で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。

【0127】

強磁性体の飽和磁化（ σ_s ）は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{A/m}$ である。強磁性体粒子に、シリカおよび／またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0128】

磁性体粒子に用いられるバインダーとしては、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）お

よびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは -40°C ～ 300°C 、重量平均分子量は0.2万～100万であることが好ましい。バインダーとしては、例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【 0 1 2 9 】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバーロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレー、ディップ、バー

、エクストリュージョン等が利用でき、特開平 5 - 3 4 1 4 3 6 号等に記載の塗布液が好ましい。

【 0 1 3 0 】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも 1 種以上がモース硬度が 5 以上の非球形無機粒子の研磨剤であることが好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）してもよい。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【 0 1 3 1 】

次に本発明に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号 94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として 2, 6 - , 1, 5 - , 1, 4 - , 及び 2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール A、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸を 50 モル % ~ 100 モル % 含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン - 2, 6 - ナフタレートである。重量平均分子量の範囲は約 5,000 ないし 200,000 である。本発明のポリエステルの

T_gは好ましくは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0132】

次に、ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は好ましくは40℃以上T_g未満、より好ましくはT_g-20℃以上T_g未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、好ましくは0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₅等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0133】

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでもよい。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0134】

次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0135】

次に、下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト

化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げるができる。 SiO_2 、 TiO_2 、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ）をマット剤として含有させてもよい。

【 0 1 3 6 】

また、本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げるができる。

【 0 1 3 7 】

帯電防止剤として最も好ましいものは、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（ Sb 、 P 、 B 、 In 、 S 、 Si 、 C など）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【 0 1 3 8 】

感材への含有量としては、 $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【 0 1 3 9 】

本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で 0.25 以下 0.01 以上である。この時の測定は直径 5mm のステンレス球に対し、 $60\text{cm}/\text{分}$ で搬送した時の値を表す（ 25°C 、 $60\%\text{RH}$ ）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてももほぼ同レベルの値となる。

【 0 1 4 0 】

本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【 0 1 4 1 】

本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1又は5/5（モル比））、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート（ $0.2 \mu\text{m}$ ）、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1（モル比）、 $0.3 \mu\text{m}$ ）、ポリスチレン粒子（ $0.25 \mu\text{m}$ ）、コロイダルシリカ（ $0.03 \mu\text{m}$ ）が挙げられる。

【 0 1 4 2 】

本実施例で用いる支持体は、特開 2 0 0 1 - 2 8 1 8 1 5 号実施例 1 に記載の方法により作成することができる。

【 0 1 4 3 】

次に、本発明で用いられるフィルムパトローネについて記載する。本発明で用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

【 0 1 4 4 】

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来

る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平 1 - 3 1 2 5 3 7 号、同 1 - 3 1 2 5 3 8 号に記載されている。特に 25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 30cm^3 以下好ましくは 25cm^3 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

【 0 1 4 5 】

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【 0 1 4 6 】

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。

また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリム、写ルンですACE 800のようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0147】

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

- (1) 受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）
- (2) デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）
- (3) フィルム現像
- (4) リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）
- (5) プリント（C/H/P3タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8〕に連続自動プリント）
- (6) 照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）

【0148】

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B,AL/FP362B/FP362B,AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR / PP3008A/ PP1828AR/ PP1828A/ PP1258AR/ PP1258A/ PP728AR/ PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。

【0149】

フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

【0150】

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Al

addin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【 0 1 5 1 】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【 0 1 5 2 】

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【 0 1 5 3 】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

特開 2 0 0 1 - 2 8 1 8 1 5 号の実施例 1 に記載の E m - A から E m - O の製法を参照して表 1 に記載のハロゲン化銀（沃臭化銀）乳剤 E m - A から E m - O を調製した。

【 0 1 5 4 】

【表 1】

表 1

乳剤名	平均ヨード (モル%)	球相当径 (μm)	アスペクト比	円相当径 (μm)	粒子厚み (μm)	形状
A	4	1.0	25	2.8	0.11	平板
B	5	0.7	15	1.6	0.11	平板
C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
D	1	0.51	11	1.0	0.09	平板
E	5	1.0	25	2.8	0.11	平板
F	5.5	0.75	15	1.6	0.11	平板
G	4.7	0.73	9.9	1.39	0.14	平板
H	2.5	0.51	9	0.42	0.10	平板
I	1.5	0.37	9	0.67	0.074	平板
J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
L	5.5	1.6	12	3.2	0.27	平板
M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
O	1.8	0.19	—	—	—	立方体

【 0 1 5 5 】

表 1 において、平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平 3 - 2 3 7 4 5 0 号に記載されているような転位線が観察される。

【 0 1 5 6 】

（試料 0 0 1 の作製）

トリアセチルセルロース支持体上に下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルム（試料 0 0 1）を作製した。

（感光層の組成）

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー

U V : 紫外線吸収剤

E x M : マゼンタカプラー

H B S : 高沸点有機溶剤

E x Y : イエローカプラー

H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【 0 1 5 7 】

第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 1 2 2
0. 0 7 μm のヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 0 1
ゼラチン		0. 9 1 9
E x C - 1		0. 0 0 2
E x C - 3		0. 0 0 2
C p d - 2		0. 0 0 1
H B S - 1		0. 0 0 5
H B S - 2		0. 0 0 2
F - 8		0. 0 0 1

【 0 1 5 8 】

第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 0 5 5
ゼラチン		0. 4 2 5
E x F - 1		0. 0 0 2
固体分散染料 E x F - 9		0. 1 2 0
H B S - 1		0. 0 7 4
F - 8		0. 0 0 1

【 0 1 5 9 】

第 3 層 (中間層)

C p d - 1		0. 0 8 0
-----------	--	----------

H B S - 1 0 . 0 4 2

ゼラチン 0 . 3 0 0

【 0 1 6 0 】

第 4 層（低感度赤感性乳剤層）

E m - D 銀 0 . 5 7 7

E m - C 銀 0 . 3 4 7

E x C - 1 0 . 2 3 3

E x C - 2 0 . 0 2 6

E x C - 3 0 . 1 2 9

E x C - 4 0 . 1 5 5

E x C - 5 0 . 0 2 9

E x C - 6 0 . 0 1 3

C p d - 2 0 . 0 2 5

C p d - 4 0 . 0 2 5

E x C - 8 0 . 0 5 0

H B S - 1 0 . 1 1 4

H B S - 5 0 . 0 3 8

ゼラチン 1 . 4 7 4

【 0 1 6 1 】

第 5 層（中感度赤感性乳剤層）

E m - B 銀 0 . 7 3 1

E m - C 銀 0 . 1 8 1

E x C - 1 0 . 1 5 4

E x C - 2 0 . 0 3 7

E x C - 3 0 . 0 1 8

E x C - 4 0 . 1 0 3

E x C - 5 0 . 0 3 7

E x C - 6 0 . 0 5 0

C p d - 2 0 . 0 3 6

C p d - 4	0. 0 2 8
C p d - 6	0. 0 6 0
E x C - 7	0. 0 1 0
H B S - 1	0. 1 2 9
ゼラチン	1. 0 8 6

【0162】

第6層（高感度赤感性乳剤層）

E m - A	銀	1. 0 5 0
E x C - 1		0. 0 7 2
E x C - 3		0. 0 3 5
E x C - 1 0		0. 0 8 0
C p d - 2		0. 0 6 4
C p d - 4		0. 0 7 7
C p d - 6		0. 0 6 0
E x C - 7		0. 0 4 0
H B S - 1		0. 3 2 9
H B S - 2		0. 1 2 0
ゼラチン		1. 2 4 5

【0163】

第7層（中間層）

C p d - 1	0. 0 9 4
C p d - 7	0. 3 6 9
固体分散染料 E x F - 4	0. 0 3 0
H B S - 1	0. 0 4 9
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 0 8 8
ゼラチン	0. 8 8 6

【0164】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

E m - J	銀	0. 4 0 0
---------	---	----------

Em-K	銀	0. 1 0 0
Cpd-4		0. 0 3 0
ExM-2		0. 0 5 7
ExM-3		0. 0 1 6
ExM-4		0. 0 5 1
ExY-1		0. 0 0 8
ExY-6		0. 0 4 2
ExC-9		0. 0 1 1
HB S-1		0. 0 9 0
HB S-3		0. 0 0 3
HB S-5		0. 0 3 0
ゼラチン		0. 6 1 0

【 0 1 6 5 】

第 9 層（低感度緑感性乳剤層）

Em-H	銀	0. 2 0 0
Em-G	銀	0. 1 2 0
Em-I	銀	0. 2 3 0
ExM-2		0. 3 7 8
ExM-3		0. 0 4 7
ExY-1		0. 0 0 9
ExC-9		0. 0 0 7
HB S-1		0. 0 9 8
HB S-3		0. 0 7 7
HB S-5		0. 5 4 8
Cpd-5		0. 0 1 0
ゼラチン		1. 4 7 0

【 0 1 6 6 】

第 1 0 層（中感度緑感性乳剤層）

Em-F		0. 3 3 6
------	--	----------

E x M - 2	0. 0 4 9
E x M - 3	0. 0 3 5
E x M - 4	0. 0 1 4
E x Y - 1	0. 0 0 3
E x Y - 5	0. 0 0 6
E x C - 6	0. 0 0 7
E x C - 8	0. 0 1 0
E x C - 9	0. 0 1 2
H B S - 1	0. 0 6 5
H B S - 3	0. 0 0 2
H B S - 5	0. 0 2 0
C p d - 5	0. 0 0 4
ゼラチン	0. 4 4 6

【 0 1 6 7 】

第 1 1 層（高感度緑感性乳剤層）

E m - E	銀	0. 5 9 3
E m - G		0. 2 4 0
E x C - 7		0. 0 1 0
E x M - 1		0. 0 2 2
E x M - 2		0. 0 4 5
E x M - 3		0. 0 1 4
E x M - 4		0. 0 1 0
E x M - 5		0. 0 1 0
C p d - 3		0. 0 0 4
C p d - 4		0. 0 0 7
C p d - 5		0. 0 1 0
H B S - 1		0. 1 4 8
H B S - 5		0. 0 3 7
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9

ゼラチン 0.939

【0168】

第12層（イエローフィルター層）

Cpd-1 0.094

固体分散染料ExF-2 0.150

固体分散染料ExF-5 0.010

油溶性染料ExF-7 0.010

HBS-1 0.049

ゼラチン 0.630

【0169】

第13層（低感度青感性乳剤層）

Em-O 銀 0.060

Em-M 銀 0.404

Em-N 銀 0.076

ExC-1 0.048

ExY-1 0.012

ExY-2 0.350

ExY-6 0.060

ExY-7 0.300

ExC-9 0.012

Cpd-2 0.100

Cpd-3 0.004

HBS-1 0.222

HBS-5 0.074

ゼラチン 2.058

【0170】

第14層（高感度青感性乳剤層）

Em-L 銀 0.774

ExY-2 0.100

E x Y - 7	0. 1 0 0
C p d - 2	0. 0 7 5
C p d - 3	0. 0 0 1
H B S - 1	0. 0 7 1
ゼラチン	0. 6 7 8

【 0 1 7 1 】

第 1 5 層 (第 1 保護層)

0. 0 7 μ m のヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 2 8 0
U V - 1		0. 1 0 0
U V - 2		0. 0 6 0
U V - 3		0. 0 9 5
U V - 4		0. 0 1 3
U V - 5		0. 2 0 0
F - 1 1		0. 0 0 9
S - 1		0. 0 8 6
H B S - 1		0. 1 7 5
H B S - 4		0. 0 5 0
ゼラチン		1. 9 8 4

【 0 1 7 2 】

第 1 6 層 (第 2 保護層)

H - 1	0. 4 0 0
B - 1 (直径 1. 7 μ m)	0. 0 5 0
B - 2 (直径 1. 7 μ m)	0. 1 5 0
B - 3	0. 0 5 0
S - 1	0. 2 0 0
ゼラチン	0. 7 5 0

【 0 1 7 3 】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W - 1 ないし W - 9、B - 4 ないし B - 6、F - 1

ないし F-17 及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0174】

有機固体分散染料の分散物の調製

第12層の E x F-2 を次の方法で分散した。

E x F-2 のウェットケーキ (17.6 質量%の水を含む)	2.800 kg
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム (31 質量%水溶液)	0.376 kg
F-15 (7%水溶液)	0.011 kg
水	4.020 kg
計	7.210 kg

(NaOH で pH = 7.2 に調整)

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミル LMK-4 を用い、周速 10 m/s、吐出量 0.6 kg/min、0.3 mm 径のジルコニアビーズ充填率 80% で分散液の吸光度比が 0.29 になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0.29 μ m であった。

【0175】

同様にして、E x F-4、及び E x F-9 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28 μ m、0.49 μ m であった。E x F-5 は欧州特許第 549,489 A の実施例 1 に記載の微小析出 (Microprecipitation) 分散方法により分散した。平均粒径は 0.06 μ m であった。

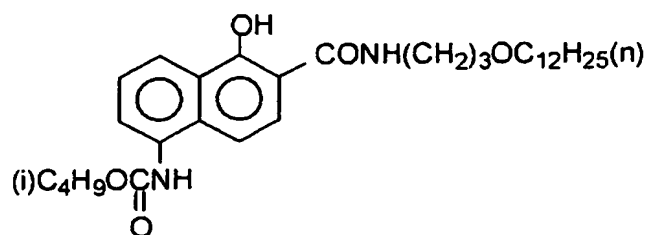
【0176】

以下、各層の作製に用いた化合物を示す。

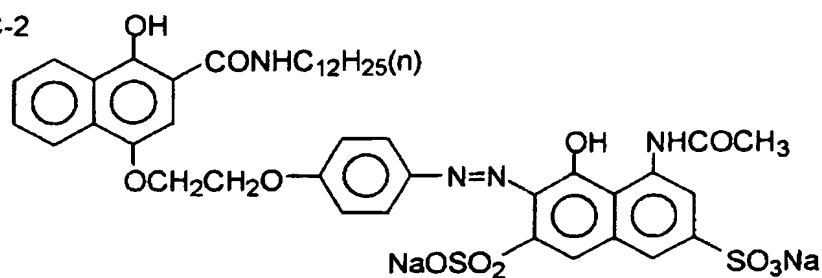
【0177】

【化 1】

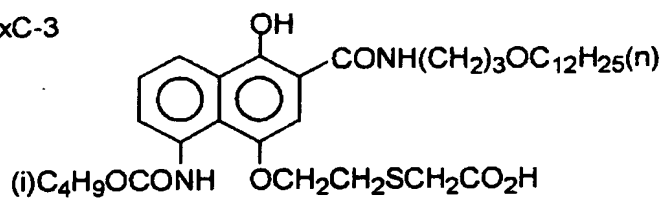
ExC-1



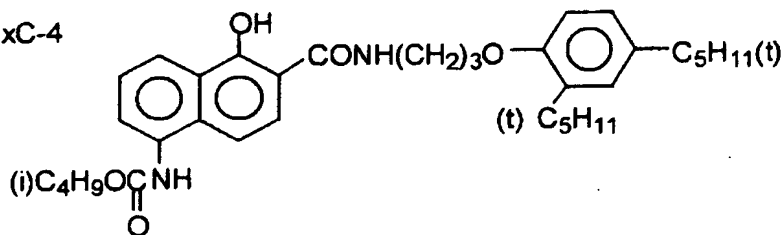
ExC-2



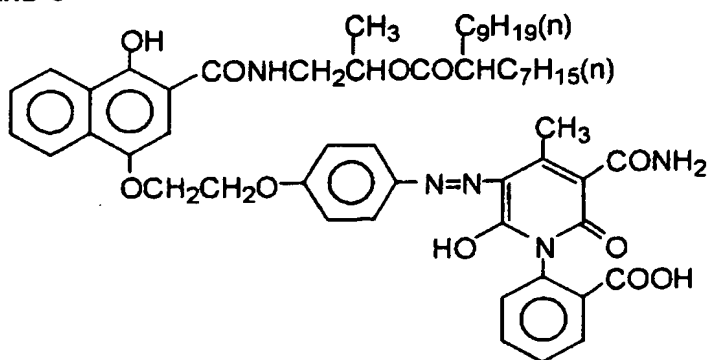
ExC-3



ExC-4



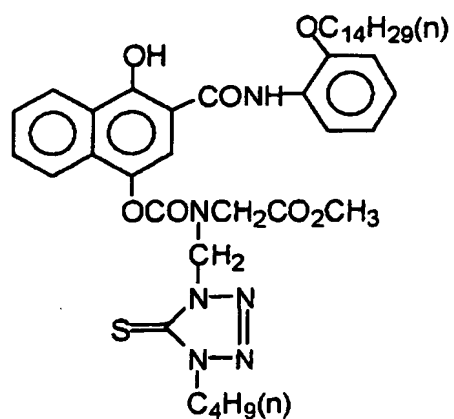
ExC-5



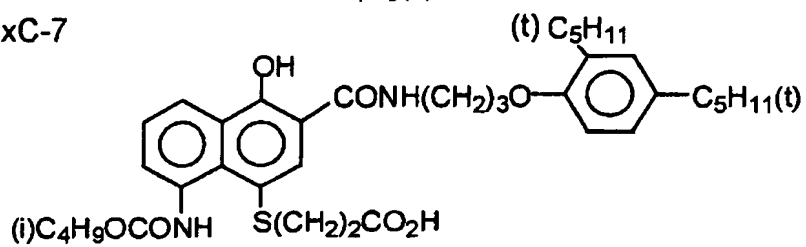
【 0 1 7 8 】

【化 2】

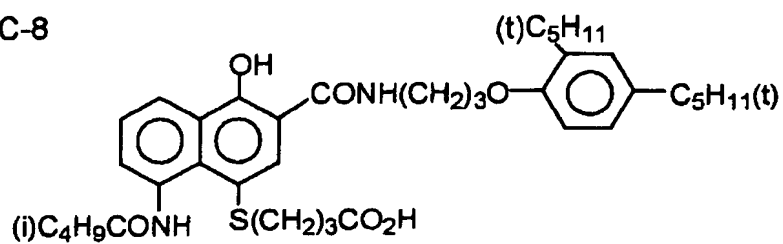
ExC-6



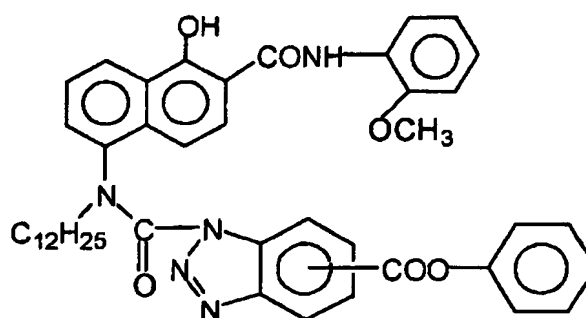
ExC-7



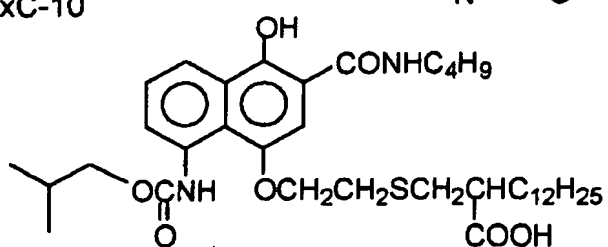
ExC-8



ExC-9

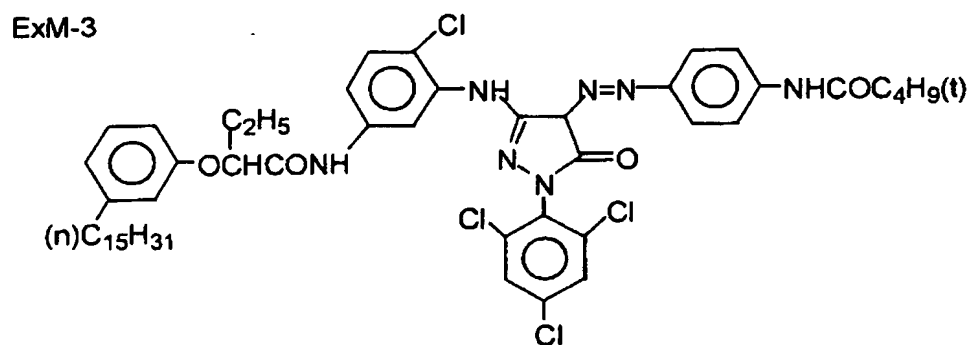
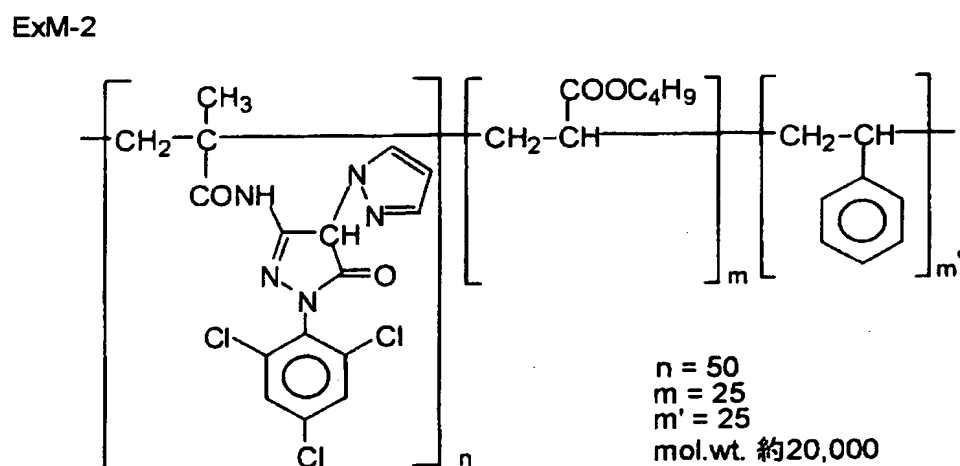
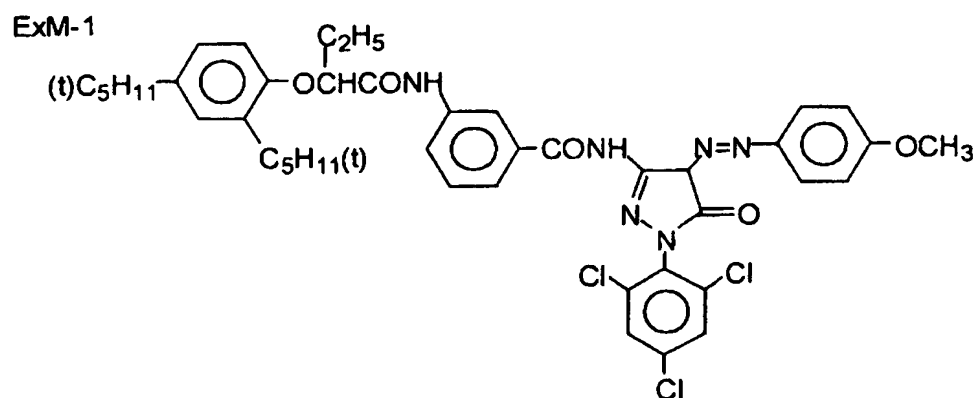


ExC-10



【 0 1 7 9 】

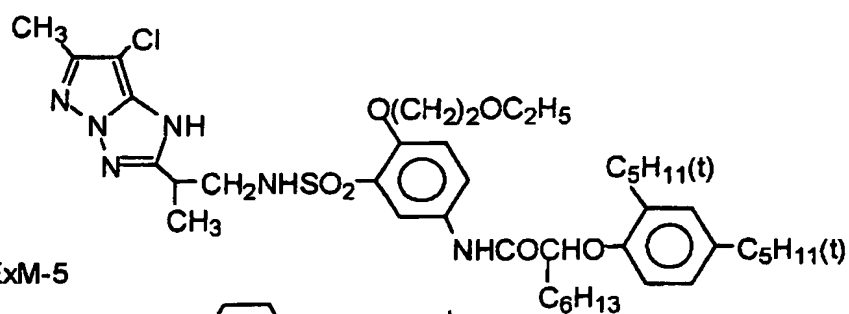
【化 3】



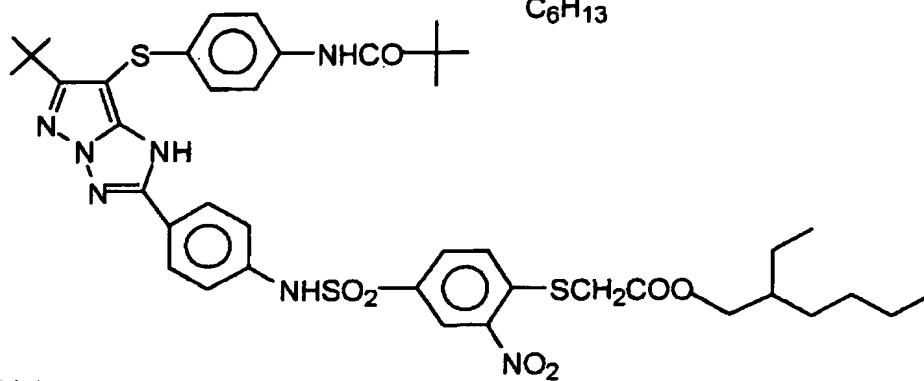
【0 1 8 0】

【化 4】

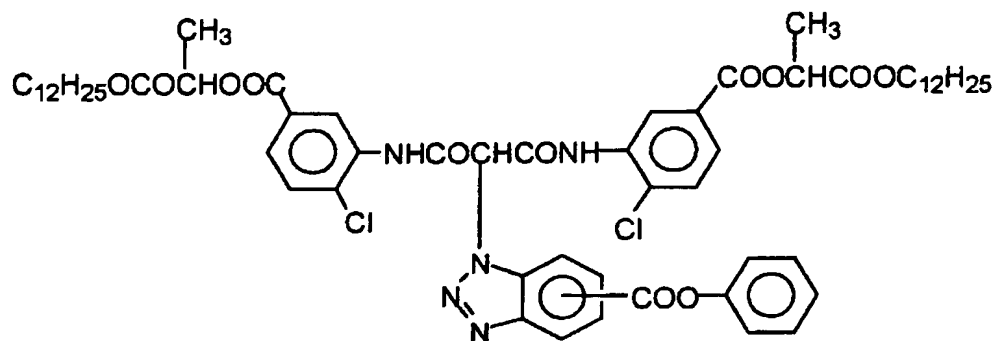
ExM-4



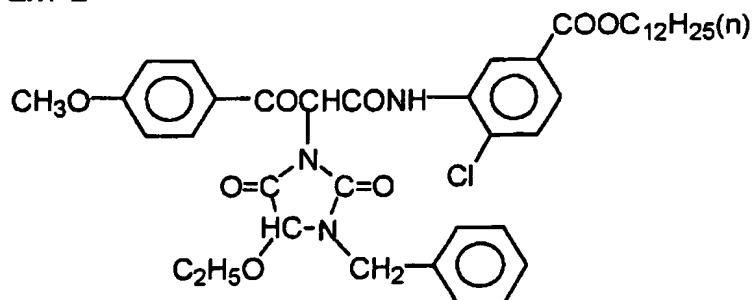
ExM-5



ExY-1



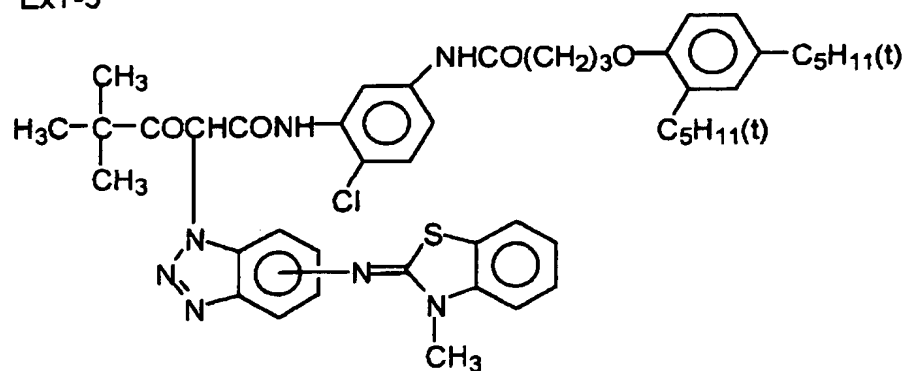
ExY-2



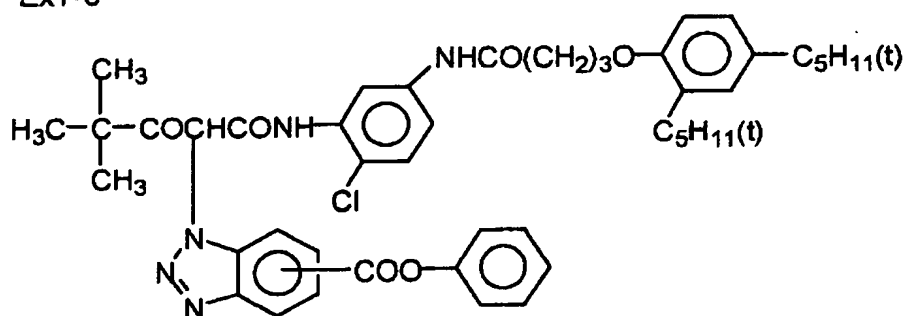
【0181】

【化 5】

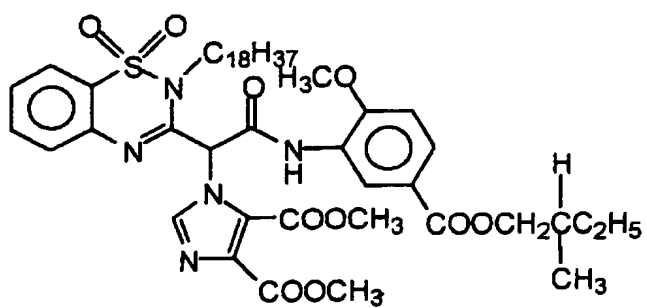
ExY-5



ExY-6



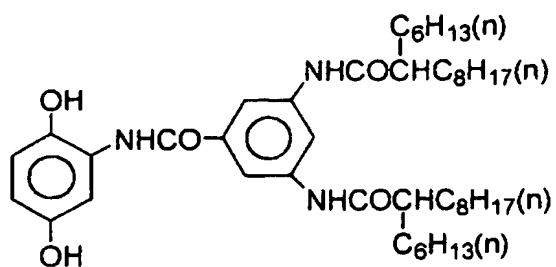
ExY-7



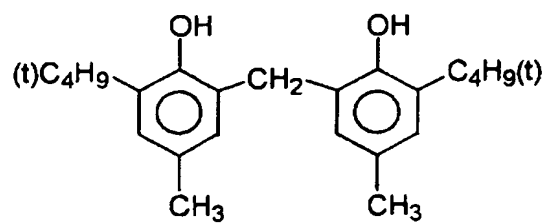
【 0 1 8 2 】

【化 6】

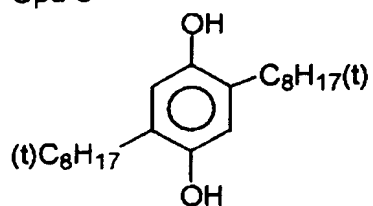
Cpd-1



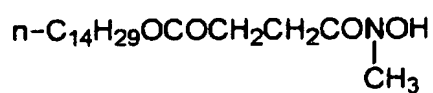
Cpd-2



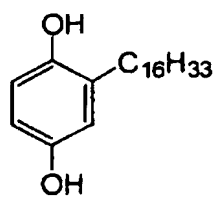
Cpd-3



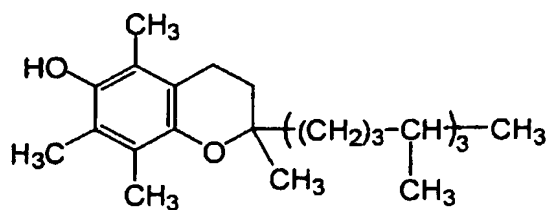
Cpd-4



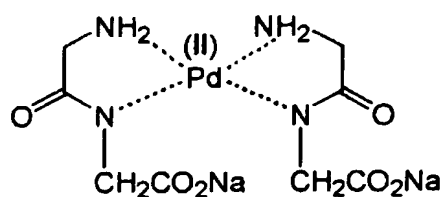
Cpd-5



Cpd-6



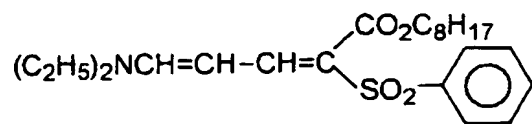
Cpd-7



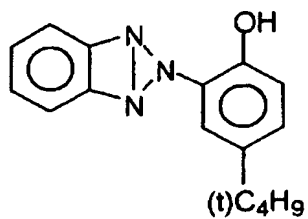
【0183】

【化 7】

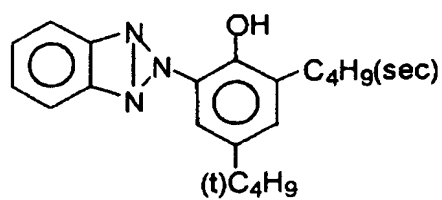
UV-1



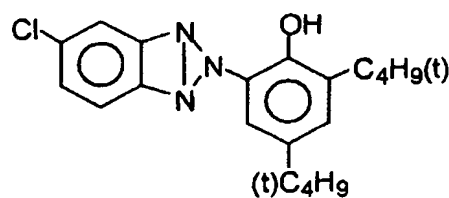
UV-2



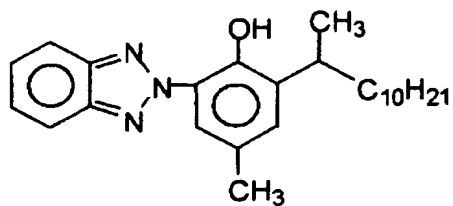
UV-3



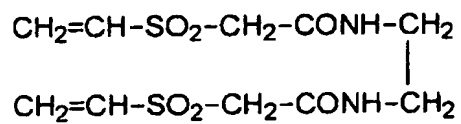
UV-4



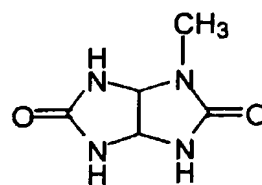
UV-5



H-1



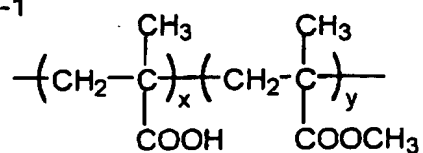
S-1



【 0 1 8 4 】

【化 8】

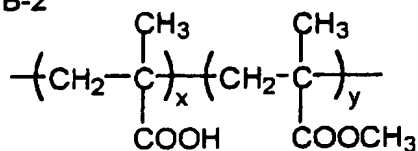
B-1



$x/y=10/90$ (質量比)

重量平均分子量：約35,000

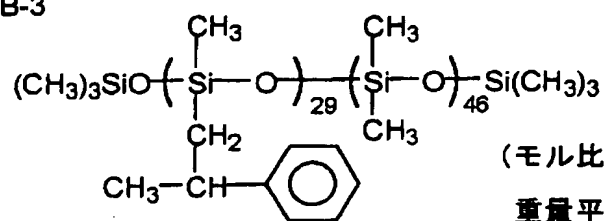
B-2



$x/y=40/60$ (質量比)

重量平均分子量：約20,000

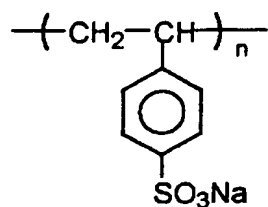
B-3



(モル比)

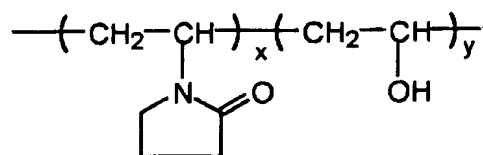
重量平均分子量：約8,000

B-4



重量平均分子量：約750,000

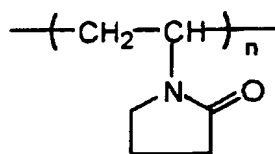
B-5



$x/y=70/30$ (質量比)

重量平均分子量：約17,000

B-6

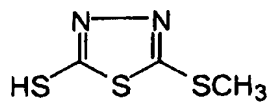


重量平均分子量：約10,000

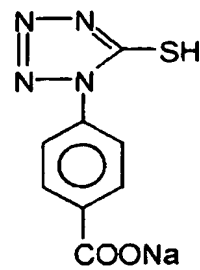
【0 1 8 5】

【化 9】

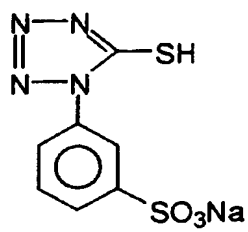
F-1



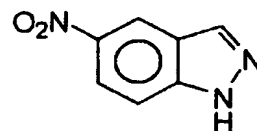
F-2



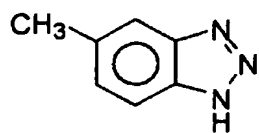
F-3



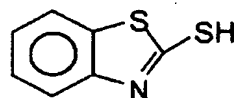
F-4



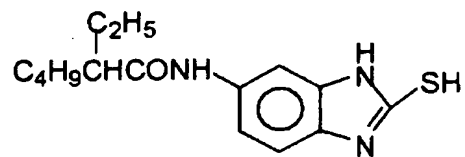
F-5



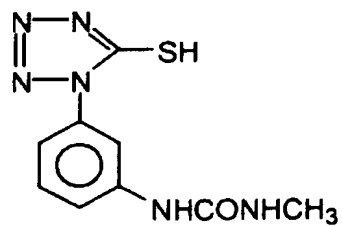
F-6



F-7



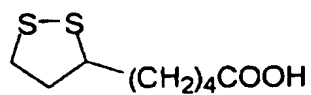
F-8



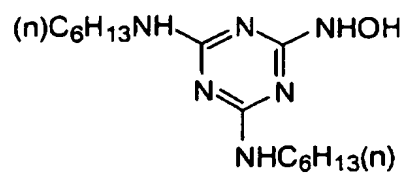
【0186】

【化 10】

F-9



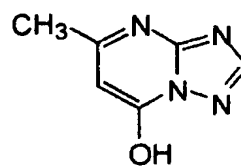
F-10



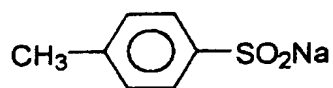
F-11



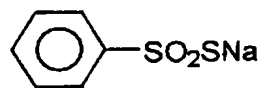
F-12



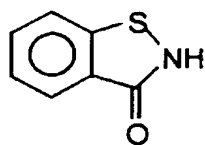
F-13



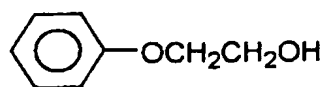
F-14



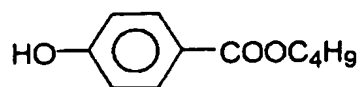
F-15



F-16

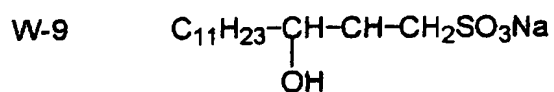
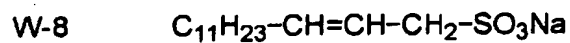
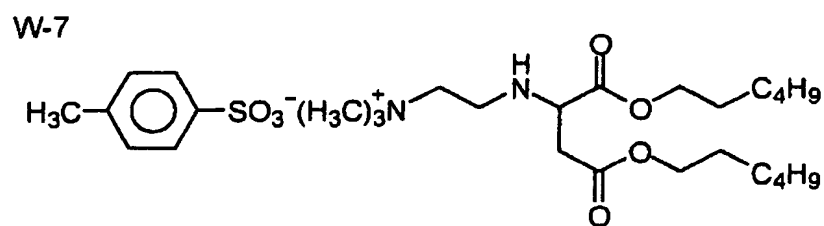
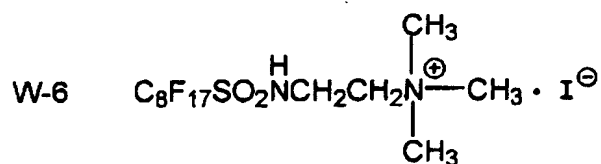
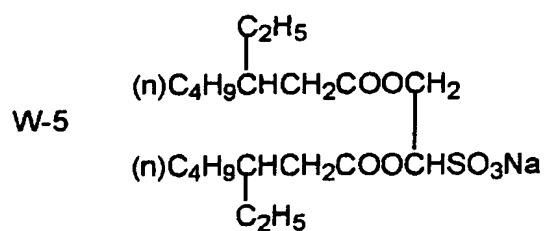
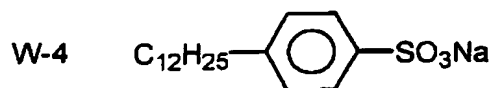
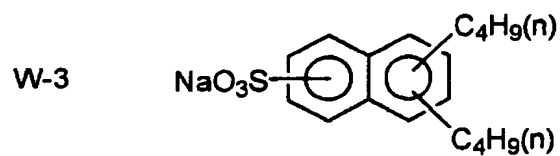
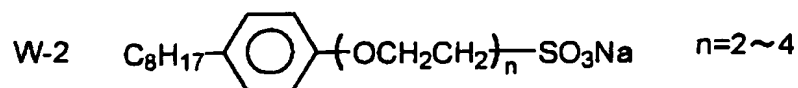
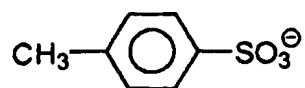
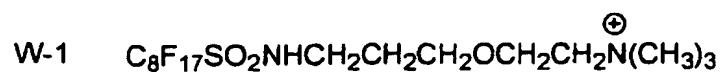


F-17



【0187】

【化 1 1】

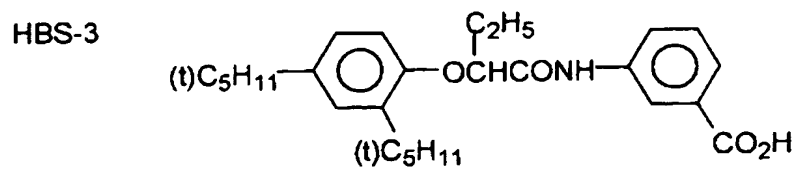


【0 1 8 8】

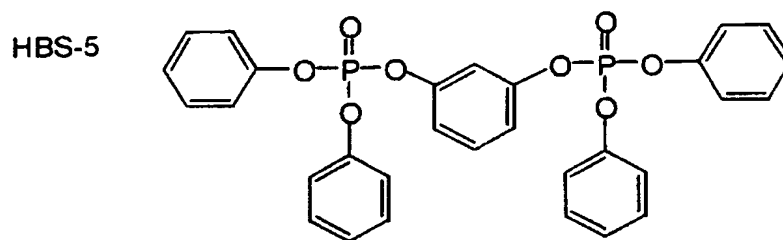
【化 12】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート



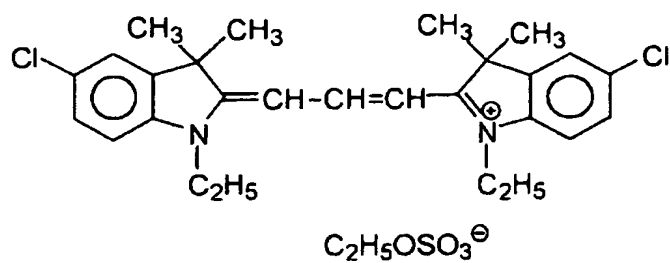
HBS-4 トリ (2 -エチルヘキシル) ホスフェート



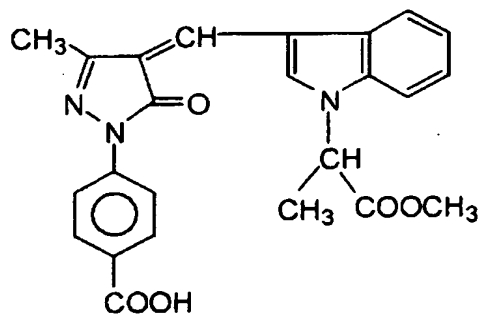
【0189】

【化 13】

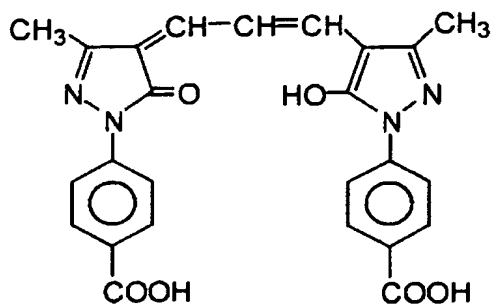
ExF-1



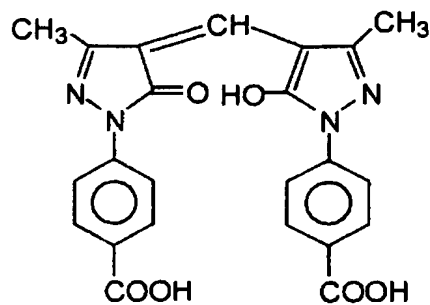
ExF-2



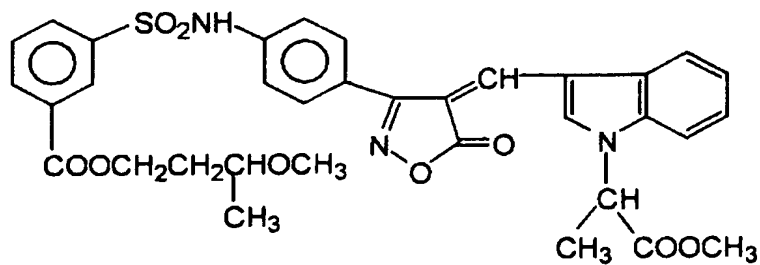
ExF-4



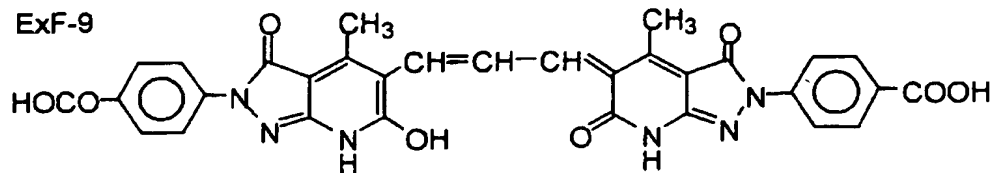
ExF-5



ExF-7



ExF-9



【0190】

以上の通りに作成したカラーネガ感光材料を、試料001とする。

試料 0 0 1 に露光を与え、下記に示す現像を施し、I S O 感度を算出したところ、1 6 2 0 であった。また、赤感層が受ける重層効果の分光感度の重心波長 λ_{-R} と緑感層の分光感度の重心波長 λ_G の差($\lambda_G - \lambda_{-R}$)は1 3 n m であった。

【 0 1 9 1 】

現像は富士写真フイルム社製自動現像機 F P - 3 6 0 B を用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。この F P - 3 6 0 B は発明協会公開技法 9 4 - 4 9 9 2 号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【 0 1 9 2 】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 °C	20 m L	11.5 L
漂 白	50秒	38.0 °C	5 m L	5 L
定着 (1)	50秒	38.0 °C	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0 °C	8 m L	5 L
水 洗	30秒	38.0 °C	17 m L	3 L
安定 (1)	20秒	38.0 °C	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15 m L	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0 °C		

* 補充量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たり (2 4 E x . 1 本相当)

【 0 1 9 3 】

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 (2) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たりそれぞれ 2 . 5 m L 、 2 . 0 m L 、 2 . 0 m L であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で 1 0 0 c m ²、漂白液で 1 2 0 c m ²、そ

の他の処理液は約 100 cm^2 であった。

【0194】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス(2-スル ホナートエチル)ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N- (β -ヒドロキシエチル)アミノ] アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18

【0195】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二		
鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42

水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H [アンモニア水で調整]	4. 6	4. 0

【0196】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の 5 対 9 5 (容量比) 混合液

(p H 6. 8)

【0197】

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240 m L	720 m L
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H [アンモニア水、酢酸で調整]	7. 4	7. 45

【0198】

(水洗水)

水道水を H 型強酸性カチオン交換樹脂 (ローマンドハース社製アンバーライト I R - 1 2 0 B) と、O H 型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライト I R - 4 0 0) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を 3 m g / L 以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 2 0 m g / L と硫酸ナトリウム 1 5 0 m g / L を添加した。この液の p H は 6. 5 ~ 7. 5 の範囲にあった。

【0199】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p - トルエンスルフィン酸ナトリウム		0. 03
ポリオキシエチレン - p - モノノニルフェニルエーテル		0. 2

(平均重合度 10)

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0. 1 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 0 5
1, 2, 4-トリアゾール	1. 3
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1- イルメチル) ピペラジン	0. 7 5
水を加えて	1. 0 L
p H	8. 5

【0 2 0 0】

(試料 0 0 2 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 2. 5 μ m、
粒子厚み 0. 1 1 μ m に変更した。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 2. 5 μ m
、粒子厚み 0. 1 1 μ m に変更した。

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径 3. 0 μ m
、粒子厚み 0. 2 7 μ m に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線
を整えた。

このようにして作製した試料 0 0 2 の I S O 感度は 1 2 5 0 であった。

【0 2 0 1】

(試料 0 0 3 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 2. 3 μ m、
粒子厚み 0. 1 1 μ m に変更した。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 2. 3 μ m
、粒子厚み 0. 1 1 μ m に変更した。

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径 2. 8 μ m
、粒子厚み 0. 2 7 μ m に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線

を整えた。

このようにして作製した試料 0 0 3 の I S O 感度は 1 0 2 5 であった。

【 0 2 0 2 】

(試料 0 0 4 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 2 . 1 μ m、
粒子厚み 0 . 1 1 μ m に変更した。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 2 . 1 μ m
、粒子厚み 0 . 1 1 μ m に変更した。

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径 2 . 6 μ m
、粒子厚み 0 . 2 7 μ m に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線
を整えた。

このようにして作製した試料 0 0 3 の I S O 感度は 8 4 0 であった。

【 0 2 0 3 】

(試料 0 0 5 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 8 層 (赤感層へ重層効果を与える層) を除去し、第 8 層に入っていた E x Y
- 1、E x Y - 6、E x C - 9 を第 9、1 0 層に添加し、赤感層への重層効果を
調節した。また、緑感層の特性曲線が試料 0 0 1 に合うように、乳剤量、カプ
ラ量を調節した。

さらに特性曲線が試料 0 0 1 に合うように調節を加えた。I S O 感度を算出し
たところ、1 6 2 5 であった。また、赤感層が受ける重層効果の分光感度の重心
波長 λ_{-R} と緑感層の分光感度の重心波長 λ_G の差 ($\lambda_G - \lambda_{-R}$) は 3 n m であった
。

【 0 2 0 4 】

(試料 0 0 6 の作製)

試料 0 0 4 に対して試料 0 0 5 と同様の変更を行った。I S O 感度を算出した
ところ、8 3 5 であった。また、赤感層が受ける重層効果の分光感度の重心波長

λ_{-R} と緑感層の分光感度の重心波長 λ_G の差($\lambda_G - \lambda_{-R}$)は3 nmであった。

【0205】

(試料007の作製)

試料001に対して以下の変更を行った。

第6層(高感度赤感乳剤層)にE x C-6を0.029 g/m²添加し、試料001に特性曲線が合うように調節を加えた。

【0206】

(試料008の作製)

試料007に対して以下の変更を行った。

第11層(高感度緑感乳剤層)にE x C-6を0.002 g/m²、E x Y-5を0.003 g/m²添加し、試料001に特性曲線が合うように調節を加えた。

【0207】

試料001から試料008をCASコード800のパトローネに装填した。ここで作製したサンプルを試料101～108とする。

【0208】

また、試料001をCASコード1600のパトローネに装填した。このサンプルを試料109とする。

【0209】

(試料110の作製)

試料001に対して以下の変更を行った。

第6層(高感度赤感乳剤層)のE m-Aの粒子サイズを円相当径4.0 μm、粒子厚み0.11 μmに変更した。

第11層(高感度緑感乳剤層)のE m-Eの粒子サイズを円相当径4.0 μm、粒子厚み0.11 μmに変更した。

第14層(高感度青感乳剤層)のE m-Lの粒子サイズを円相当径4.0 μm、粒子厚み0.27 μmに変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

このようにして作製した試料110のISO感度は3205であった。この試料をCASコード1600のパトローネに装填した。

【0210】

(試料111の作製)

試料004をCASコード400のパトローネに装填した。

【0211】

試料101～110をコンパクトカメラに装填して、日没後ライトアップされた横浜日本丸前に人物を立てて実技撮影した。ここで撮影した試料を前記カラーネガ現像を行い、さらに六ツ切りサイズにプリントし評価をおこなった。評価は粒状性(5点)、背景描写(5点)、色味(2点)(いずれも点数が高いほうが優れている)について行い、その結果を表2に示した。さらに一般ユーザー100人を対象に実技写真の満足度について調査した。満足、不満、どちらともいえないの3段階評価とし、満足と答えた人数を表2に加えた。

【0212】

【表 2】

表 2

試料	表示感度	ISO 感度	粒状	背景描写	色味	合計	満足度 (人)	備考
101	800	1620	4	3	2	9	83	本発明
102	800	1250	4.5	2.5	2	9	87	本発明
103	800	1025	4	2	2	8	75	本発明
104	800	840	4	1	2	7	45	比較例
105	800	1625	4	3	1	8	75	本発明
106	800	835	4	1	1	6	41	比較例
107	800	1620	3.5	3	2	8.5	76	本発明
108	800	1620	3	3	2	8	72	本発明
109	1600	1620	1	3	2	6	35	比較例
110	1600	3250	2.5	5	2	9.5	91	本発明
111	400	840	4	1	2	7	42	比較例

【0213】

試料 1 0 1 と 1 0 9 の比較から、I S O 1 6 2 0 のカラーネガを C A S コード 8 0 0 のパトローネに装填して 8 0 0 として使用することにより、優れた背景描写と粒状性を両立できることがわかる。

【 0 2 1 4 】

実施例 2

試料 1 0 1 ～ 1 0 9 をフジカラー「写ルンです。シンプル E y e 8 0 0」装填して、実施例 1 同様なテストを行った。その結果、実施例 1 と同様に本発明のカラーネガ感光材料が良好な結果を示した。

【 0 2 1 5 】

【発明の効果】

本発明により、コンパクトカメラや使いきりカメラで優れた粒状性と背景描写、光源適性の良好な写真が得られるカラーネガ感光材料を得ることが出来た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題はコンパクトカメラや使いきりカメラで優れた粒状性と背景描写、光源適性の良好な写真が得られるカラーネガ感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有する表示感度 800 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、ISO 感度が前記表示感度の 1.25 倍以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社